

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005495

International filing date: 25 March 2005 (25.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-090929
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 0 9 2 9

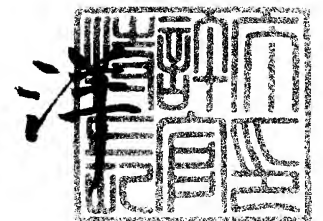
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 9 0 9 2 9
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): ダイキン工業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



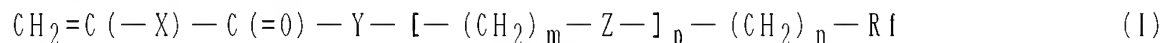
【書類名】 特許願
【整理番号】 193679
【提出日】 平成16年 3月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09K 3/18
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
 【氏名】 山本 育男
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
 【氏名】 大平 豊
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
 【氏名】 船越 義郎
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
 【氏名】 南 晋一
【特許出願人】
 【識別番号】 000002853
 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル
 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100086405
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 河宮 治
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361
【選任した代理人】
 【識別番号】 100100158
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鯨島 睦
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361
【選任した代理人】
 【識別番号】 100107180
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 玄番 佐奈恵
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 163028
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0307180

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

含フッ素重合体および水および/または有機溶媒を含んでなる表面処理剤であって、含フッ素重合体が、式：



【式中、Xは、水素原子またはメチル基であり；

Yは、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり；

Zは、 $-\text{S}-$ または $-\text{SO}_2-$ であり；

Rfは、炭素数1～6のフルオロアルキル基であり；

mは1～10、nは0～10、pは0または1である。】

で示される含フッ素単量体から誘導された繰り返し単位を有して成る表面処理剤。

【請求項 2】

溶液、エマルジョンまたはエアゾールの形態である請求項 1 に記載の表面処理剤。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の表面処理剤で被処理物进行处理する方法。

【請求項 4】

被処理物が、繊維製品、石材、フィルター（例えば、静電フィルター）、防塵マスク、燃料電池、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面またはプラスターである請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

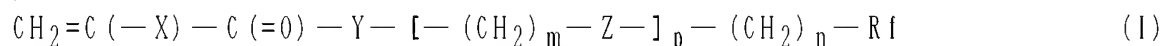
請求項 1 に記載の表面処理剤で処理された繊維製品。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の表面処理剤で処理されたカーペット。

【請求項 7】

(a) 式：



【式中、Xは、水素原子またはメチル基であり；

Yは、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり；

Zは、 $-\text{S}-$ であり；

Rfは、炭素数1～6のフルオロアルキル基であり；

mは1～10、nは0～10、pは0または1であり；

pが0である場合に、Yは $-\text{NH}-$ であり、pが1である場合に、Yは $-\text{O}-$ であり、nは0である。】

で示される含フッ素単量体。

【請求項 8】

フルオロアルキル基（Rf基）の炭素数が1～4である請求項 7 に記載の含フッ素単量体。

【請求項 9】

フルオロアルキル基（Rf基）がパーフルオロアルキル基である請求項 7 に記載の含フッ素単量体。

【請求項 10】

(A) 請求項 7 に記載の含フッ素単量体(a)から誘導された繰り返し単位を有して成る含フッ素重合体。

【請求項 11】

繰り返し単位（A）に加えて、

(B) フッ素原子を含まない単量体(b)から誘導された繰り返し単位、および

(C) 必要により存在する、架橋性単量体(c)から誘導された繰り返し単位をも有する請求項 10 に記載の含フッ素重合体。

【請求項 12】

繰り返し単位（B）を形成するフッ素原子を含まない単量体(b)が、一般式：



【式中、 A^1 は水素原子またはメチル基、 A^2 は炭素数1～30の炭化水素基（特に、 C_nH_{2n+1} （ $n=1\sim 30$ ）で示されるアルキル基）である。】

で示されるアクリレートである請求項11に記載の重合体。

【請求項13】

繰り返し単位(C)を形成する架橋性単量体(c)が、少なくとも2つの反応性基および／または炭素-炭素二重結合を有し、フッ素を含有しない単量体である請求項11に記載の含フッ素重合体。

【請求項14】

含フッ素重合体において、含フッ素単量体(a)100重量部に対して、フッ素原子を含まない単量体(b)の量が0.1～50重量部であり、架橋性単量体(c)の量が20重量部以下である請求項11に記載の含フッ素重合体。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表面処理剤と、含フッ素単量体および含フッ素重合体

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維製品や石材、静電フィルター、防塵マスク、燃料電池の部品に、優れた撥水性、撥油性、防汚性を付与するポリマー及びその処理に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、種々の含フッ素化合物が提案されている。含フッ素化合物には、耐熱性、耐酸化性、耐候性などの特性に優れているという利点がある。含フッ素化合物の自由エネルギーが低い、すなわち、付着し難いという特性を利用して、含フッ素化合物は、例えば、撥水撥油剤および防汚剤として使用されている。

【0003】

撥水撥油剤として使用できる含フッ素化合物として、フルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートエステルを構成モノマーとする含フッ素重合体が挙げられる。アクリル酸基とフルオロアルキル基との間に有機基をスペーサーとして配置した（メタ）アクリレートエステルを含フッ素重合体において用いることが提案されている。スペーサーを有するそのような含フッ素重合体は、例えば、米国特許第3655732号、米国特許第3773826号、米国特許第3916053号および米国特許第5439998号に開示されている。しかし、これらの含フッ素重合体は、十分な撥水撥油性を与えるものではなかった。

【0004】

これまでの種々の研究結果は、表面処理剤（特に、撥水撥油剤）の繊維への実用処理では、その表面特性として、静的な接触角ではなく、動的接触角、特に後退接触角が重要であることを示している。すなわち、水の前進接触角はフルオロアルキル基の側鎖炭素数に依存しないが、水の後退接触角は、側鎖の炭素数8以上に比較して7以下では著しく小さくなることを示している。これと対応してX線解析は、側鎖の炭素数が7以上では側鎖の結晶化が起こることを示している。実用的な撥水性が側鎖の結晶性と相関関係を有していること、および表面処理剤分子の運動性が実用性能発現の重要な要因であることが知られている（例えば、前川隆茂、ファインケミカル、Vol23, No. 6, P12 (1994)）。したがって、側鎖の炭素数が7以下（特に、6以下）と短いフルオロアルキル基をもつアクリレート系ポリマーでは側鎖の結晶性が低いため実用性能（特に撥水性）を満足しないと考えられていた。

【0005】

特開昭63-90588、特開昭63-99285および特開平1-315471は、 α 位がフッ素、塩素等で置換されている含フッ素アクリレート系ポリマーは基材等への接着性が良好で膜強度も強靱でかつ撥水撥油性が良好であるなど優れた特性をもつということを開示している。これら公報においても、実施例において使用されているフルオロアルキル基の炭素数は8以上であり、6以下の炭素数のフルオロアルキル基を有するアクリレート系モノマーを用いるということは考えられていない。

【0006】

最近の研究結果（EPAレポート"PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCTANOIC ACID AND ITS SALTS" (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>))などから、PFOA (perfluorooctanoic acid) に対する環境への負荷の懸念が明らかとなっており、2003年4月14日EPA（米国環境保護庁）がPFOAに対する科学的調査を強化すると発表した。

一方、Federal Register (FR Vol. 68, No. 73/April 16, 2003 [FRL-2303-8])

(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>) や

EPA Environmental News FOR RELEASE: MONDAY APRIL 14, 2003

EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID (<http://w>

(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>) は、「テロマー」が分解または代謝により PF0A を生成する可能性がある」と公表している。また、「テロマー」が、泡消火剤；ケア製品と洗浄製品；カーペット、テキスタイル、紙、皮革に設けられている撥水撥油被覆および防汚加工被覆を含めた多くの製品に使用されていることをも公表している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

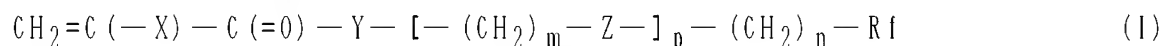
本発明の目的は、含フッ素重合体におけるフルオロアルキル基の炭素数が6以下であっても、優れた撥水性、撥油性、防汚性を有する表面処理剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、含フッ素重合体および水および/または有機溶媒を含んでなる表面処理剤であって、

含フッ素重合体が、式：



【式中、Xは、水素原子またはメチル基であり；

Yは、-O-または-NH-であり；

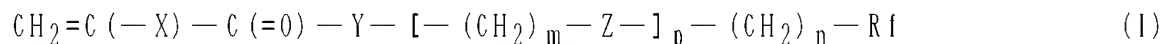
Zは、-S-または-SO₂-であり；

Rfは、炭素数1～6のフルオロアルキル基であり；

mは1～10、nは0～10、pは0または1である。]

で示される含フッ素単量体から誘導された繰り返し単位を有して成る表面処理剤を提供する。

本発明は、(a) 式：



【式中、Xは、水素原子またはメチル基であり；

Yは、-O-または-NH-であり；

Zは、-S-であり；

Rfは、炭素数1～6のフルオロアルキル基であり；

mは1～10、nは0～10、pは0または1であり；

pが0である場合に、Yは-NH-であり、pが1である場合に、Yは-O-であり、nは0である。]

で示される含フッ素単量体を提供する。

本発明は、(A) 前記含フッ素単量体(a)から誘導された繰り返し単位を有して成る含フッ素重合体を提供する。

【発明の効果】

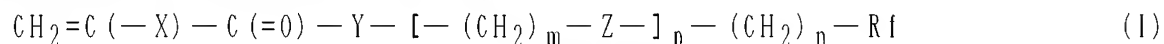
【0009】

本発明によれば、撥水性、撥油性、および防汚性に優れた表面処理剤が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の表面処理剤は、(A) 式：



【式中、Xは、水素原子またはメチル基であり；

Yは、-O-または-NH-であり；

Zは、-S-または-SO₂-であり；

Rfは、炭素数1～6のフルオロアルキル基であり；

mは1～10、nは0～10、pは0または1である。]

で示される含フッ素単量体(a)から誘導された繰り返し単位を有して成る含フッ素重合体を含んで成る。

すなわち、表面処理剤を形成する含フッ素重合体は、(A) 前記含フッ素単量体(a) から誘導された繰り返し単位を有して成る。

含フッ素重合体は、ホモポリマーまたはコポリマーである。

含フッ素重合体がコポリマーである場合に、含フッ素重合体は、繰り返し単位(A)に加えて、

(B) フッ素原子を含まない単量体から誘導された繰り返し単位、および

(C) 必要により存在する、架橋性単量体から誘導された繰り返し単位を有してよい。

【0011】

本発明において、繰り返し単位(A)は、式(1)の含フッ素単量体(a)によって構成される。

【0012】

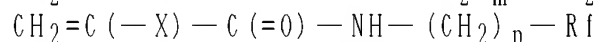
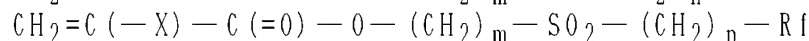
上記式において、Rf基が、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。Rf基の炭素数は、1～6、例えば1～4である。Rf基の例は、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 等である。

mは例えば2～10であり、nは例えば1～10であってよい。

pは、Yが $-\text{O}-$ である場合に、1であり、Yが $-\text{NH}-$ である場合に、0であることが好ましい。

含フッ素単量体(a)としては、次のものが挙げられる。

【0013】



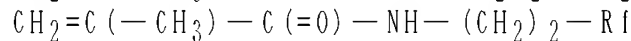
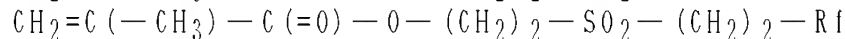
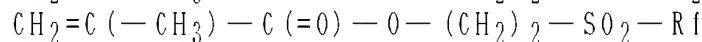
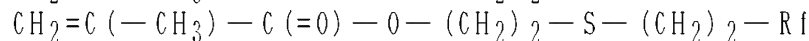
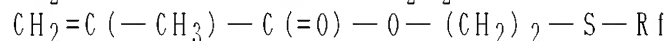
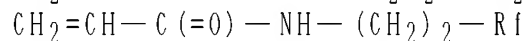
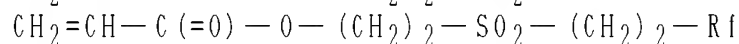
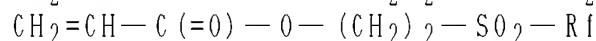
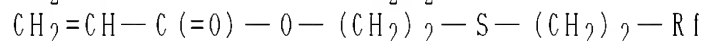
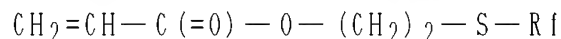
[上記式中、Xは、水素原子またはメチル基であり；

Rfは、炭素数1～6のフルオロアルキル基であり；

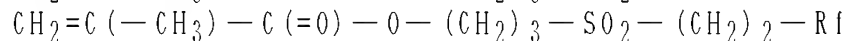
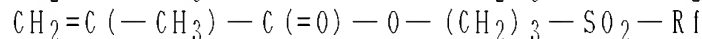
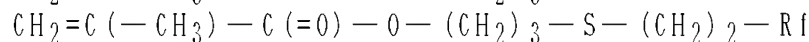
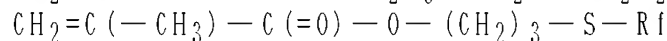
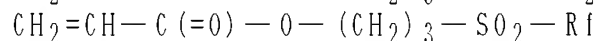
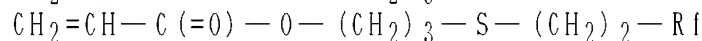
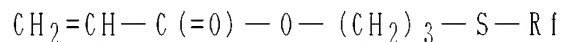
mは1～10、nは0～10である。]

【0014】

含フッ素単量体(a)の具体例としては、次のものが挙げられる。



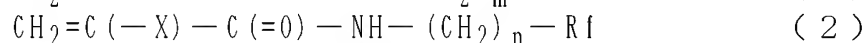
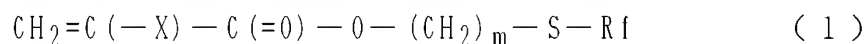
【0015】



[上記式中、R f は、炭素数 1 ～ 6 のフルオロアルキル基である。]

【0016】

下記の含フッ素単量体は、新規な化合物である。



[m は 1 ～ 10、n は 0 ～ 10 である。]

含フッ素単量体 (1) および (2) は、例えば、次のようにして製造できる。

【0017】

含フッ素単量体 (1)

Rf 基の片末端がヨウ素で置換されているパーフルオロアルキルアイオダイドとメルカプトエタノールを、溶媒 (例えば、水/DMF) 中で、例えば 30 ～ 90℃ で 0.5 ～ 30 時間反応させることによりパーフルオロアルキルチオエタノールを得る。このアルコールとアクリル酸とを触媒 (例えば、パラトルエンスルホン酸) の存在下で、溶媒 (例えば、シクロヘキサン) 中で例えば 30 ～ 70℃ で 0.5 ～ 30 時間反応させることによりパーフルオロアルキルチオエチルアクリレートを得る。

【0018】

含フッ素単量体 (2)

反応容器にトリデシルメチルアンモニウムクロリド、Rf 基の片末端がヨウ素で置換されているパーフルオロアルキルエチルアイオダイド、およびアジ化ナトリウムの水溶液を (例えば、室温で) 加え、加熱下 (例えば、50 ～ 95℃、特に 90℃) で 1 ～ 50 時間 (例えば 20 時間) 加熱攪拌して、反応させる。反応終了後、GC (ガスクロマトグラフィー) にて原料のヨウ素化合物の消失を確認後、反応液を室温 (23℃) まで冷却し、下層の有機層を分離後、水層をジイソプロピルエーテルで抽出し次の反応にそのまま用いる。

オートクレーブに、上記反応抽出液及び触媒 (例えば、10% パラジウム/炭素) を加え、その中に水素ガスを (例えば、2 ～ 15 Kg/cm²、特に 8 Kg/cm² の圧力で) 加え、例えば 10 ～ 30 (特に室温 (23℃)) で 1 ～ 30 時間 (例えば 15 時間) 攪拌する。GC チェックにより原料消失確認し、有機層をセライトろ過後、次の反応にそのまま用いる。

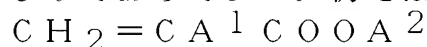
フラスコに、上記アミノ体のジイソプロピルエーテル溶液に氷冷下でトリエチルアミン、4-tert-ブチルカテコールを加えた後、アクリル酸クロリドを氷冷下で滴下し、室温 (23℃) で 0.5 ～ 50 時間 (例えば、12.5 時間) 攪拌する。生成した固体を濾別し、濾液を 5% クエン酸水溶液で洗浄後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥する。濾過し、濾液を減圧濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、パーフルオロアルキルエチルアクリル酸アミドを得る。

【0019】

繰り返し単位 (B) は、フッ素原子を含まない単量体 (b) によって誘導される。単量体 (b) は、フッ素を含有せず、炭素-炭素二重結合を有する単量体であることが好ましい。単量体 (b) は、フッ素を含有しないビニル性単量体であることが好ましい。フッ素原子を含まない単量体 (b) は、一般に、1 つの炭素-炭素二重結合を有する化合物である。フッ素原子を含まない単量体 (b) として好ましい単量体としては、例えば、エチレン、酢酸ビニル、ハロゲン化ビニル (例えば、塩化ビニル)、ハロゲン化ビニリデン (例えば、塩化ビニリデン)、アクリロニトリル、スチレン、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ビニルアルキルエーテル、イソプレンなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0020】

フッ素原子を含まない単量体 (b) は、アルキル基を含有する (メタ) アクリル酸エステルであってよい。アルキル基の炭素数は、1 ～ 30、例えば、6 ～ 30、例示すれば、10 ～ 30 であってよい。例えば、フッ素原子を含まない単量体 (b) は一般式：



【式中、 A^1 は水素原子またはメチル基、 A^2 は C_nH_{2n+1} ($n=1\sim30$)で示されるアルキル基である。】

で示されるアクリレート類であってよい。

【0021】

繰り返し単位(C)は、架橋性単量体(c)によって誘導される。架橋性単量体(c)は、少なくとも2つの反応性基および／または炭素－炭素二重結合を有し、フッ素を含有しない化合物であってよい。架橋性単量体(c)は、少なくとも2つの炭素－炭素二重結合を有する化合物、あるいは少なくとも1つの炭素－炭素二重結合および少なくとも1つの反応性基を有する化合物であってよい。反応性基の例は、ヒドロキシル基、エポキシ基、クロロメチル基、ブロックドイソシアネート、アミノ基、カルボキシル基、などである。

【0022】

架橋性単量体(c)としては、例えば、ジアセトンアクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、N－メチロールアクリルアミド、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3－クロロ－2－ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N,N－ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N－ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ブタジエン、クロロプレン、グリシジル(メタ)アクリレートなどが例示されるが、これらに限定されるものでない。

【0023】

単量体(b)および／または単量体(c)を共重合させることにより、撥水撥油性や防汚性およびこれらの性能の耐クリーニング性、耐洗濯性、溶剤への溶解性、硬さ、感触などの種々の性質を必要に応じて改善することができる。

【0024】

含フッ素重合体において、含フッ素単量体(a)100重量部に対して、フッ素原子を含まない単量体(b)の量が、0～500重量部、例えば0.1～100重量部、特に0.1～50重量部であり、架橋性単量体(c)の量が、0～50重量部、例えば0～20重量部、特に0.1～15重量部であってよい。

【0025】

含フッ素重合体は、例えば、以下のようにして製造することができる。

溶液重合では、重合開始剤の存在下で、単量体を有機溶剤に溶解させ、窒素置換後、30～120℃の範囲で1～10時間、加熱攪拌する方法が採用される。重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ－t－ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t－ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが挙げられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01～20重量部、例えば0.01～10重量部の範囲で用いられる。

【0026】

有機溶剤としては、単量体に不活性でこれらを溶解するものであり、例えば、アセトン、クロロホルム、 CH_2Cl_2 、イソプロピルアルコール、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒドロフラン、1,4－ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、1,1,2,2－テトラクロロエタン、1,1,1－トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどが挙げられる。有機溶剤は単量体の合計100重量部に対して、50～2000重量部、例えば、50～1000重量部の範囲で用いられる。

【0027】

乳化重合では、重合開始剤および乳化剤の存在下で、単量体を水中に乳化させ、窒素置換後、50～80℃の範囲で1～10時間、攪拌して共重合させる方法が採用される。重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、t－ブチルパーベンゾエート、1－ヒドロキシシクロヘキシルヒドロ過酸化物、3－カルボキシプロピオニル過酸化物、過酸

化アセチル、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性のものやアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどの油溶性のものが用いられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01～10重量部の範囲で用いられる。

【0028】

放置安定性の優れた共重合体水分散液を得るためには、高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーのような強力な破砕エネルギーを付与できる乳化装置を用いて、単量体を水中に微粒子化し、油溶性重合開始剤を用いて重合することが望ましい。また、乳化剤としてはアニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各種乳化剤を用いることができ、単量体100重量部に対して、0.5～20重量部の範囲で用いられる。アニオン性および／またはノニオン性および／またはカチオン性の乳化剤を使用することが好ましい。単量体が完全に相溶しない場合は、これら単量体に十分に相溶させるような相溶化剤、例えば、水溶性有機溶剤や低分子量の単量体を添加することが好ましい。相溶化剤の添加により、乳化性および共重合性を向上させることが可能である。

【0029】

水溶性有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エタノールなどが挙げられ、水100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。また、低分子量の単量体としては、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートなどが挙げられ、単量体の総量100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。

【0030】

本発明の表面処理剤は、溶液、エマルションまたはエアゾールの形態であることが好ましい。表面処理剤は、含フッ素重合体および媒体（例えば、有機溶媒および水などの液状媒体）を含んでなる。表面処理剤において、含フッ素共重合体の濃度は、例えば、0.01～50重量%であってよい。

【0031】

本発明の表面処理剤は、従来既知の方法により被処理物に適用することができる。通常、該表面処理剤を有機溶剤または水に分散して希釈して、浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。また、必要ならば、適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本発明の表面処理剤に他の表面処理剤（例えば、撥水剤や撥油剤）あるいは、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能である。浸漬塗布の場合、浸漬液における含フッ素重合体の濃度は0.05～10重量%であってよい。スプレー塗布の場合、処理液における含フッ素重合体の濃度は0.1～5重量%であってよい。ステインブロッカーを併用してもよい。ステインブロッカーを使用する場合には、アニオン性またはノニオン性乳化剤を使用することが好ましい。

【0032】

本発明の表面処理剤（例えば、撥水撥油剤）で処理される被処理物としては、繊維製品、石材、フィルター（例えば、静電フィルター）、防塵マスク、燃料電池の部品（例えば、ガス拡散電極およびガス拡散支持体）、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面、およびプラスターなどを挙げることができる。繊維製品は、特にカーペットであってよい。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。本

発明の表面処理剤は、ナイロン、ポリプロピレンのカーペットに対して好適に使用できる。

【0033】
繊維製品は、繊維、糸、布等の形態のいずれであってもよい。本発明の表面処理剤でカーペットを処理する場合に、繊維または糸を表面処理剤で処理した後にカーペットを形成してもよいし、あるいは形成されたカーペットを表面処理剤で処理してもよい。

【実施例】
【0034】
本発明の実施例について具体的に説明するが、実施例が本発明を限定するものではない。

試験は、以下のように行った。

シャワー撥水性試験

シャワー撥水性は、JIS-L-1092のスプレー法による撥水性No.（下記表1参照）をもって表す。

【0035】

【表1】

表 1 撥水性 No.	状 態
5	表面に付着湿潤のないもの
4	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
3	表面に部分的湿潤を示すもの
2	表面に湿潤を示すもの
1	表面全体に湿潤を示すもの

【0036】

撥水性試験

処理済み試験布を温度21℃、湿度65%の恒温恒湿機に4時間以上保管する。試験液（イソプロピルアルコール（IPA）、水、およびその混合液、表2に示す）も温度21℃で保存したものを使用する。試験は温度21℃、湿度65%の恒温恒湿室で行う。試験液を試験布上に0.05ml静かに滴下し、30秒間放置後、液滴が試験布上に残っていれば、その試験液をパスしたものとする。撥水性は、パスした試験液のイソプロピルアルコール（IPA）含量（体積％）の最大なものをその点数とし、撥水性不良なものから良好なレベルまでFail、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、及び10の12段階で評価する。

【0037】

【表2】

表 2 撥水性試験液 (体積比%)		
点数	イソプロピルアルコール	水
10	100	0
9	90	10
8	80	20
7	70	30
6	60	40
5	50	50
4	40	60
3	30	70
2	20	80
1	10	90
0	0	100
Fail	イソプロピルアルコール0/水100におよばないもの	

【0038】

撥油性試験

処理済み試験布を温度21℃、湿度65%の恒温恒湿機に4時間以上保管する。試験液（表3に示す）も温度21℃で保存したものを使用する。試験は温度21℃、湿度65%の恒温恒湿室で行う。試験液を試験布上に0.05ml静かに滴下し、30秒間放置後、液滴が試験布上に残っていれば、その試験液をパスしたものとする。撥水性は、パスした試験液の最高点数とし、撥水性不良なものから良好なレベルまでFail、1、2、3、4、5、6、7および8の9段階で評価する。

【0039】

【表3】

表3 撥油性試験液

点数	試験液	表面張力 (dyne/cm、25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン35/ヌジオール65の混合液	29.6
1	ヌジオール	31.2
Fail	1におよばないもの	-

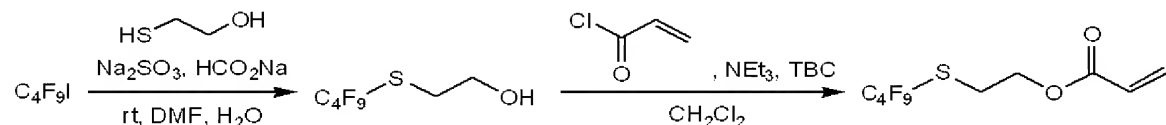
【0040】

以下のようにモノマーを合成した

合成例1（9FSEAモノマー）

2-(ペルフルオロブチルチオ)エチル アクリレートの合成

【化1】



【0041】

1,1,1,2,2,3,3,4,4-ノナフルオロ-4-ヨードブタン138.4g(400mmol)をDMF(400ml)と水(80ml)混合液に溶解し、メルカプトエタノール32.2g(400mmol)を加えた。さらにギ酸ナトリウム27.2g(400mmol)、亜硫酸ナトリウム7水和物100.9g(400mmol)を加え、室温(23℃)にて1晩攪拌した。反応液に水(1L)とイソプロピルエーテル(1L)を加え分液し、水層をさらにイソプロピルエーテルで抽出した(500ml×2)。有機層を10%塩酸(500ml)、水(500ml)、飽和食塩水(500ml)で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過、溶媒留去した。濃縮体(2-(ペルフルオロスルホニル)エタノール)の一部25.9g(78mmol相当)、トリエチルアミン19.5ml(140mmol)、4-tert-ブチルカテコール(1粒)のジクロロメタン溶液(200ml)を0℃に冷却し、アクリロイルクロリド8.5ml(10.5mmol)をゆっくり滴下した(内温15℃まで上昇)。氷浴を外し、室温(23℃)にて1時間攪拌後、GCにて原料の消失を確認。反応液を5%クエン酸水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過、溶媒留去した。減圧蒸留により65~67℃/4mmHgの留分を集め、アクリル酸エステル23.6gを得た。収率86.4%。

【0042】

^1H NMR(CDCl₃; 内部標準TMS δ ppm): 6.46(dd, 1H, $J_{AB}=1.6\text{Hz}$, $J_{AX}=17.2\text{Hz}$, $\text{CH}_A\text{H}_B=\text{C}$), 6.14(dd, 1H, $J_{AX}=17.2\text{Hz}$, $J_{BX}=10.3\text{Hz}$, $\text{C}=\text{CH}_X$), 5.90(dd, 1H, $J_{BX}=10.3\text{Hz}$, $J_{AB}=1.6\text{Hz}$, $\text{CH}_A\text{H}_B=\text{C}$), 4.40(t, 2H, $J_{HH}=6.4\text{Hz}$, OCH_2), 3.23(t, 2H, $J_{HH}=6.4\text{Hz}$, CH_2S)
 ^{19}F NMR(CDCl₃; 内部標準CFCl₃ δ ppm): -81.5(m, 3F, CF₃), -87.8(m, 2F, CF₂S), -121

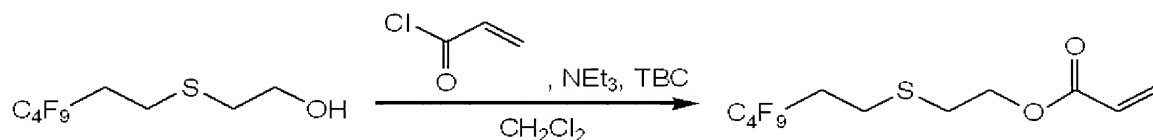
. 2 (m, 2F, CF₂), -126.0 (m, 2F, CF₂).

【0043】

合成例2 (9FESEAモノマー)

2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシルチオ)エチル アクリレートの合成

【化2】



【0044】

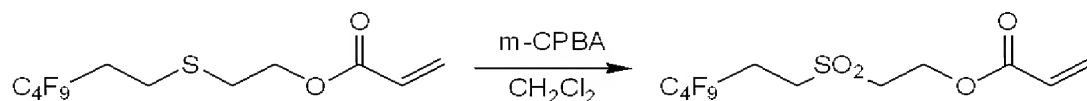
2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシルチオ)エタノール81g(250mmol)、トリエチルアミン52.3ml(375mmol)、4-*t*-ブチルカテコール(1粒)、ジクロロメタン500mlの溶液を0℃に冷却し、アクリロイルクロリド24.4ml(300mmol)を10分要してゆっくり滴下した。室温(23℃)で40分攪拌し、5%クエン酸水500ml、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過して粗製のアクリル酸エステル81.0gを得た。収率85.7%。

¹H NMR(CDCl₃; 内部標準TMS δ ppm): 6.45(dd, 1H, J_{AB}=1.2Hz, J_{AX}=17.2Hz, CH_AH_B=C), 6.14(dd, 1H, J_{AX}=17.2Hz, J_{BX}=10.3Hz, C=CH_X), 5.88(dd, 1H, J_{BX}=10.3Hz, J_{AB}=1.2Hz, CH_AH_B=C), 4.36(t, 2H, J_{HH}=6.6Hz, OCH₂), 2.8(m, 4H, CH₂SCH₂), 2.4(m, 2H, CH₂CF₂)
¹⁹F NMR(CDCl₃; 内部標準CFCl₃ δ ppm): -81.5(m, 3F, CF₃), -115.0(m, 2F, CF₂), -124.8(m, 2F, CF₂), -126.5(m, 2F, CF₂).

【0045】

合成例3 (9FES02EAモノマー)

2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシルスルホニル)エチル アクリレートの合成



【0046】

合成例2に記載の粗製2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシルチオ)エチル アクリレート81.0g(214mmol)のジクロロメタン1.5L溶液を氷冷し、*m*-クロロ過安息香酸100g(446mmol)を徐々に加えた。加え終えた後、室温(23℃)で一晩攪拌し、濾過、洗浄後の濾液をチオ硫酸ナトリウム5水和物30%水溶液で洗浄した。水層中の過酸の消失をヨードでんぶん反応で確認後、有機層を飽和重曹水で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後濾過、濾液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(*n*-ヘキサン:酢酸エチル=5:1)で精製し、濃縮後の白色固体を乾燥することで、スルホン体55.4gを得た。収率63.1%

¹H NMR(CDCl₃; 内部標準TMS δ ppm): 6.45(dd, 1H, J_{AB}=1.1Hz, J_{AX}=17.3Hz, CH_AH_B=C), 6.12(dd, 1H, J_{AX}=17.3Hz, J_{BX}=10.5Hz, C=CH_X), 5.95(dd, 1H, J_{BX}=10.5Hz, J_{AB}=1.1Hz, CH_AH_B=C), 4.65(t, 2H, J_{HH}=5.6Hz, OCH₂), 3.42(t, 2H, J_{HH}=5.7Hz, CH₂SO₂), 3.33(tt, 2H, J_{HH}=8.5Hz, SO₂CH₂CH₂CF₂), 2.69(m, 2H, CH₂CF₂)

¹⁹F NMR(CDCl₃; 内部標準CFCl₃ δ ppm): -81.5(t, 3F, J=9.3Hz, CF₃), -114.4(m, 2F, CF₂), -124.6(m, 2F, CF₂), -126.5(m, 2F, CF₂).

【0047】

以下のようにポリマーを合成した。

製造例1

9FSEA ホモポリマー

200mL 4つ口フラスコに合成例1で合成したモノマー(9FSEAモノマー) 10g(0.029mol)と酢酸ブチル27gを仕込んで60分間窒素フローした。内温を60℃に昇温後、酢酸ブチル1gに溶かしたパーブチルPV 0.11g(0.0006mol)を添加し、8時間反応させた。反応の工程管理はガスクロマトグラフィーで行い、モノマーピーク消失を確認して反応終了とした。反応終了後、重合上がり溶液にメタノールを加えると沈殿した白色水あめ状沈殿物が析出

した。デカンテーションにより上澄み液を取り除き、沈殿物をエバポレーターにかけて溶媒を除去すると、非常に粘度の高い透明な液状物質6.7g（ポリマー収率67%）を得た。ポリマーの同定は元素分析（表4）で行った。

【0048】

製造例2

9FESEA ホモポリマー

200mL 4つ口フラスコに合成例2で合成したモノマー（9FESEAモノマー） 10g（0.026mol）と酢酸ブチル27gを仕込んで60分間窒素フローした。内温を60℃に昇温後、酢酸ブチル1gに溶かしたパーブチルPV 0.11g（0.0006mol）を添加し、6時間反応させた。反応の工程管理はガスクロマトグラフィーで行い、モノマーピーク消失を確認して反応終了とした。反応終了後、重合上がり溶液にメタノールを加えると沈殿した白色水あめ状沈殿物が析出した。デカンテーションにより上澄み液を取り除き、沈殿物をエバポレーターにかけて溶媒を除去すると、非常に粘度の高い透明な液状物質6.2g（ポリマー収率62%）を得た。ポリマーの同定は元素分析（表4）で行った。

【0049】

製造例3

9FESEA StA共重合体

200mL 4つ口フラスコに合成例2で合成したモノマー（9FESEAモノマー） 7g（0.02mol）、ステアリルアクリレート3g（0.0093mol）と酢酸ブチル27gを仕込んで60分間窒素フローした。内温を60℃に昇温後、酢酸ブチル1gに溶かしたパーブチルPV 0.11g（0.0006mol）を添加し、4時間反応させた。反応の工程管理はガスクロマトグラフィーで行い、モノマーピーク消失を確認して反応終了とした。反応終了後、重合上がり溶液にメタノールを加えると沈殿した白色水あめ状沈殿物が析出した。デカンテーションにより上澄み液を取り除き、沈殿物をエバポレーターにかけて溶媒を除去すると、非常に粘度の高い白色の液状物質9.9g（ポリマー収率99%）を得た。ポリマーの同定は元素分析（表4）で行った。

【0050】

製造例4

9FES02EAホモポリマー

200mL 4つ口フラスコに合成例3で合成したモノマー（9FES02EAモノマー） 7g（0.017mol）と酢酸ブチル21gを仕込んで60分間窒素フローした。内温を60℃に昇温後、酢酸ブチル1gに溶かしたパーブチルPV 0.11g（0.0006mol）を添加し、5時間反応させた。反応の工程管理はガスクロマトグラフィーで行い、モノマーピーク消失を確認して反応終了とした。反応終了後、重合上がり溶液にメタノールを加えて析出した白色の沈殿物について減圧濾過を行い真空デシケーターで乾燥して白色粉体6.8g（ポリマー収率97%）を得た。ポリマーの同定は元素分析（表4）で行った。

【0051】

製造例5

9FES02EA StA共重合体

200mL 4つ口フラスコに合成例3で合成したモノマー（9FES02EAモノマー） 3g（0.0073mol）、ステアリルアクリレート 1.26g（0.0039mol）と酢酸ブチル12gを仕込んで60分間窒素フローした。内温を60℃に昇温後、酢酸ブチル0.4gに溶かしたパーブチルPV 0.032g（0.0002mol）を添加し、7時間反応させた。反応の工程管理はガスクロマトグラフィーで行い、モノマーピーク消失を確認して反応終了とした。反応終了後、重合上がり溶液にメタノールを加えて析出した白色の沈殿物について減圧濾過を行い真空デシケーターで乾燥して白色粉体3.8g（ポリマー収率91%）を得た。ポリマーの同定は元素分析（表4）でおこなった。

【0052】

比較製造例1

9FAホモポリマー

200mL 4つ口フラスコに2-（パーフルオロブチル）エチルアクリレート（9F-Alc/AA）（

ダイキン化成製品販売（株）製R-1420）15g（0.047mol）とテトラクロロヘキサフルオロブタン121gを仕込んで30分間溶液中の窒素バブリング後、気相中の窒素置換を30分行った。内温を60℃に昇温後、トリクロロエタン7.86gに溶かしたパーブチルPV 1.61g（0.0092mol）を添加し、5.5時間反応させた。反応の工程管理はガスクロマトグラフィーで行い、モノマーピーク消失を確認して反応終了とした。反応終了後、重合上がり溶液にメタノールを加えると沈殿した白色水あめ状沈殿物が析出した。デカンテーションにより上澄み液を取り除き、沈殿物をエバポレーターにかけて溶媒を除去すると、非常に粘度の高い透明な液状物質9.36g（ポリマー収率82%）が得られた。ポリマーの同定は元素分析（表4）で行った。

【0053】

比較製造例2

9FA-StA共重合体

100mL 4つ口フラスコに2-（パーフルオロブチル）エチルアクリレート（9F-Alc/AA）（ダイキン化成製品販売（株）製R-1420）7.00g（0.022mol）とテトラクロロヘキサフルオロブタン56.47gを仕込んで30分間溶液中の窒素バブリング後、気相中の窒素置換を30分行った。内温を60℃に昇温後、トリクロロエタン3.67gに溶かしたパーブチルPV 0.75g（0.0043mol）を添加し、6時間反応させた。反応の工程管理はガスクロマトグラフィーで行い、9F-Alc/AAモノマーとステアリルアクリレートモノマーのピークの消失を確認して反応終了とした。反応終了後、重合上がり溶液にメタノールを加えると白色沈殿物が生成した。デカンテーションにより上澄み液を取り除き、沈殿物をエバポレーターにかけて溶媒を除去すると、非常に粘度の高い白濁した液状物質7.06g（ポリマー収率70.6%）が得られた。ポリマーの同定は元素分析（表4）で行った。

【0054】

実施例1

製造例1で得られたポリマー1.5gをHCFC-225 150gに溶解した。

この試験溶液150gにナイロン試験布（510mm×205mm）×1枚を浸漬（約5分間）後、遠心脱水機で脱溶媒（500rpm, 30秒間）を行った。同じ操作をPET試験布（510mm×205mm）×1枚、PET/綿混紡試験布（510mm×205mm）×1枚、綿試験布V（510mm×205mm）×1枚について行った。その後夫々の試験布を28℃で一晩乾燥した。

【0055】

次に、ナイロン試験布、PET試験布、PET/綿試験布、綿試験布を夫々一枚ずつ、ピンテーターで150℃処理（3分間）を行い、その後夫々の試験布を半分に切断し（255mm×205mm）、一方をシャワー撥水試験に使用し、残りを撥水試験、撥油試験に使用した。試験結果を表5に示す。

【0056】

実施例2

製造例2で得られたポリマーを実施例1と同様に処理後、シャワー撥水試験、撥水試験、撥油試験をおこなった。結果を表5に示す。

【0057】

実施例3

製造例3で得られたポリマーを実施例1と同様に処理後、シャワー撥水試験、撥水試験、撥油試験をおこなった。結果を表5に示す。

【0058】

実施例4

製造例4で得られたポリマーを実施例1と同様に、溶媒を酢酸ブチルに変えて処理後、シャワー撥水試験、撥水試験、撥油試験をおこなった。結果を表5に示す。

【0059】

実施例5

製造例5で得られたポリマーを実施例1と同様に処理後、シャワー撥水試験、撥水試験、撥油試験をおこなった。結果を表5に示す。

【 0 0 6 0 】

比較例 1

比較製造例 1 で得られたポリマーを実施例 1 と同様に、溶媒をHCFCl-225に変えて処理後、シャワー撥水試験、撥水試験、撥油試験をおこなった。結果を表 5 に示す。

【 0 0 6 1 】

比較例 2

比較製造例 2 で得られたポリマーを実施例 1 と同様に、溶媒をHCFCl-225に変えて処理後、シャワー撥水試験、撥水試験、撥油試験をおこなった。結果を表 5 に示す。

【 0 0 6 2 】

【表 4】

元素分析	F		C		H		N		Cl	
	実測値(%)	理論値(%)	実測値(%)	理論値(%)	実測値(%)	理論値(%)	実測値(%)	理論値(%)	実測値(%)	理論値(%)
製造例 1	46.85	48.77	31.02	30.83	2.31	2.16	0.00	0.00	0.00	0.00
製造例 2	43.68	45.12	34.77	34.86	3.18	3.13	0.00	0.00	0.00	0.00
製造例 3	28.65	31.50	46.98	47.59	5.71	6.17	0.00	0.00	0.00	0.00
製造例 4	39.92	41.61	32.20	32.15	2.77	2.89	0.00	0.00	0.00	0.00
製造例 5	28.35	29.22	45.92	45.50	5.52	5.96	0.00	0.00	0.00	0.00
比較製造例 1	49.43	53.77	33.11	33.96	2.47	2.20	0.00	0.00	0.00	0.00
比較製造例 2	35.91	37.64	48.06	47.11	4.84	5.24	0.00	0.00	0.00	0.00

【 0 0 6 3 】

【表 5】

表5

実施例 1			
試験布	シャワー 撥水性	撥水性	撥油性
ナイロン	70	3	3
PET	80	3	3
PET/綿	50	3	3
綿	50	3	3

実施例3			
試験布	シャワー 撥水性	撥水性	撥油性
ナイロン	70	3	2
PET	80	4	3
PET/綿	50	3	3
綿	50	3	3

実施例 2			
試験布	シャワー 撥水性	撥水性	撥油性
ナイロン	70	3	3
PET	80	3	3
PET/綿	50	3	3
綿	0	3	3

実施例 5			
試験布	シャワー 撥水性	撥水性	撥油性
ナイロン	100	9	6
PET	80	5	6
PET/綿	80	4	6
綿	80	3	6

実施例 4			
試験布	撥水性	撥水性	撥油性
ナイロン	100	4	3
PET	100	4	3
PET/綿	80	4	3
綿	70	7	3

比較例 1			
試験布	撥水性	撥水性	撥油性
ナイロン	50	3	0
PET	70	3	3
PET/綿	0	3	3
綿	0	Fail	3

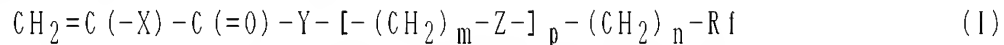
比較例2			
試験布	撥水性	撥水性	撥油性
ナイロン	70	4	2
PET	50	4	3
PET/綿	50	4	2
綿	0	4	2

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた撥水性、撥油性、防汚性を有する表面処理剤を提供する。

【解決手段】 (A) 式：



で示される含フッ素単量体から誘導された繰り返し単位、

(Xは水素原子またはメチル基)

(B) 必要により存在する、フッ素原子を含まない単量体から誘導された繰り返し単位、
および

(C) 必要により存在する、架橋性単量体から誘導された繰り返し単位
を有する含フッ素重合体を含んで成る表面処理剤。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 2 8 5 3

19900822

新規登録

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
ダイキン工業株式会社